

Société Chimique de France

Am 18. und 19. Mai 1962 hielt die „Société Chimique de France“ in den Räumen der Universität Rennes ihre Jahrestagung ab.

Aus den Vorträgen:

Über ein basisches Eisenchlorid

E. Quéméneur, Caen

Das basische Eisenchlorid $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 25 \text{ FeOOH}$ konnte bei der Hydrolyse von Eisenchloridlösungen zwischen 50 und 175 °C erhalten werden, sowie durch Einwirkung von Soda auf diese Lösungen.

Die Veränderungen in der flüssigen Phase wurden durch *pH*-Messung, die in den festen Phasen röntgenographisch verfolgt und die Zusammensetzung der flüssigen und festen Phasen durch die Restmethode bestimmt.

Die Versuche wurden zuerst bei Siedetemperatur ausgeführt, wobei die Niederschlagsbildung bei 85 °C begann. Nach einer Stunde Sieden bei 100–105 °C und anschließendem Abkühlen wurden die feste und flüssige Phase untersucht. Der festen Phase entspricht die Formel $Fe_2Cl_6 \cdot 25 FeOOH$.

Gleiche Ergebnisse ergaben die Hydrolyseversuche bei 75 und 50°C. Bei 125°C bildet sich die basische Verbindung zwar noch, wandelt sich aber rasch in α -Fe₂O₃ um. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung, die merklich erst ab 100°C auftritt, wächst mit der Temperatur. So tritt das α -Fe₂O₃ im Diagramm des basischen Oxydes auf nach 70 h bei 100°C, nach 3 h bei 125°C, nach 1 h bei 175°C. Bei dieser letzteren Temperatur erhält man das reine Oxyd nach 5 h. Während der Hydrolyse bei 100°C ändert sich der pH-Wert von 2,25 auf 1,34 in den verdünntesten Lösungen (0,03 Mol/1000 g) und von 0,6 auf 0,25 bei den konzentriertesten Lösungen (2 Mol/1000 g).

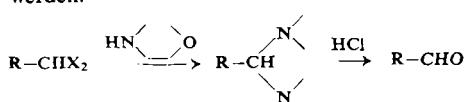
Unter den gleichen Bedingungen von pH und Konzentration wie bei der Hydrolyse der Eisenchloridlösungen bewirkt auch die Zugabe von Natriumcarbonat das Ausfällen des basischen Oxydes.

Das amorphe Hydroxyd, das durch Fällung mit NH_3 in Gegenwart von Ammoniumsalzen und nach Trocknen an der Luft gewonnen wird, wandelt sich in siedenden FeCl_3 -Lösungen nach 24 h in ein $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ um, das weniger gut kristallisiert ist, als das aus dem basischen Salz gewonnene.

Darstellung von Aldehyden durch Einwirkung von Morpholin auf geminale Dihalogenverbindungen

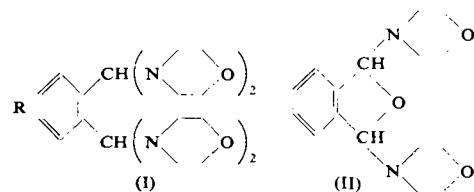
M. Kerfanto, Rennes

Geminale Dihalogenverbindungen werden in Aldehyde überführt, indem zunächst mit wasserfreien sekundären Basen, wie Morpholin, die gem. Diaminoverbindungen dargestellt und diese mit Salzsäure zu den Aldehyden hydrolysiert werden.



Die Ausbeuten an Benzaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd, 3,4-Dichlorbenzaldehyd, Glyoxylsäureäthylester oder Phenylglyoxal betragen z. B. 60-90 %.

Auch kernsubstituierte α . α . α '. α '-Tetrabrom-o-xylole, die aus den o-Xylenen durch Bromierung im UV-Licht zugänglich sind, lassen sich so in o-Phthalaldehyde überführen. Dabei konnten Zwischenprodukte vom Typus (I) isoliert werden.



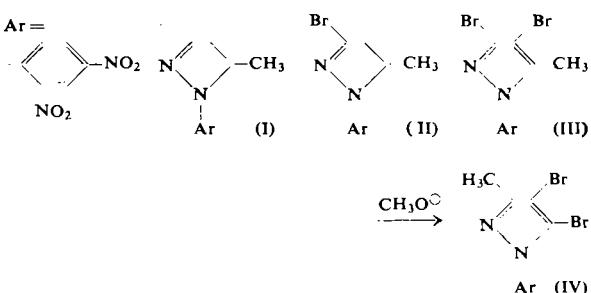
Bei der Einwirkung von Wasser auf das α,α',α'' -Tetra-(N-morpholino)- α -xylol (I, R = H), ebenso bei der Verwendung von wasserhaltigem Morpholin, entstand ein Produkt, das nur noch zwei Morphinol-Gruppen enthielt, und dem auf Grund der IR-Spektren (Fehlen einer Carbonylbande) die Struktur eines 1,3-Dimorpholinophthalans (II) zugeordnet wurde. I (R = H) und II liefern bei der Hydrolyse mit Salzsäure α -Phthalaldehyd.

Außer dem *o*-Phthalaldehyd selbst konnten nach dieser Methode sein 4 Nitro-, 4 Chlor- und 4-Brom-Derivat erhalten werden.

Bromierung und Isomerisierung von 2-Pyrazolinien

J. Elguero, Montpellier

Bei der Bromierung von I-(2,4-Dinitrophenyl)-5-methyl-pyrazolin(I) mit N-Bromsuccinimid konnte ein Angriff des Broms auf die 3-Stellung des Pyrazolinkernes nachgewiesen werden (II).



Einwirkung von Br_2 in Eisessig auf II ergab III, das mit Methylat in bekannter Weise IV gibt.

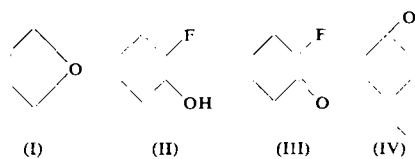
Analoge Resultate wurden am Pyrazolin, 4-Methylpyrazolin und 5-Phenylpyrazolin erhalten sowie an deren N-(2,4-Dinitrophenyl)-, N-(*p*-Nitrophenyl)- und N-(2,4,6-Trinitrophenyl)-Derivaten. Analog verläuft die Chlorierung.

Aus der Tatsache, daß die Einwirkung von 1 Mol Br_2 auf 5-Methylpyrazolin das Hydrobromid des 3-(5)-Methylpyrazols, Einwirkung von 2 Molen Br_2 das Hydrobromid des 4-Brom-3(5)-methylpyrazols liefert, schließt der Vortr., daß primär ein N-Bromderivat gebildet wird, das sofort HBr zum Pyrazol abspaltet. Dieser Mechanismus verhindert einen Angriff in 3-Stellung. Das N-Bromderivat konnte im Falle des 3,5,5-Trimethylpyrazolins isoliert werden.

Mit Hilfe der magnetischen Kernresonanzspektren wurde die Frage der Isomerisierung des 5-Methylpyrazolins (V) zum 3-Methylpyrazolin (VI) an Hand der Methylgruppen-Signale untersucht. Es wurde festgestellt, daß weder bei der Herstellung noch beim Kochen unter Rückfluß eine Isomerisierung

auftritt. Dagegen ist die Isomerisierung nahezu vollständig beim Erhitzen mit 1 % gepulvertem KOH oder beim Kochen mit konz. HCl unter Rückfluß.

In der Literatur ist eine Cyclisierung von Acetaldazin zu 1-Formyl-5-methylpyrazolin (VII) mit Ameisensäure beschrieben. Das Kernresonanzspektrum zeigt, daß dabei ein isomerenfreies Produkt entsteht. Es wurde nun gefunden, daß die saure Hydrolyse von VII ein Isomerengemisch mit etwa 30 % der 3-Methylverbindung VI und die Hydrolyse mit 20 %iger KOH nahezu ausschließlich die 3-Methylverbindung VI liefert, so daß eine Darstellung von reinem 5-Methylpyrazolin (V) auf diesem Wege fraglich erscheint.

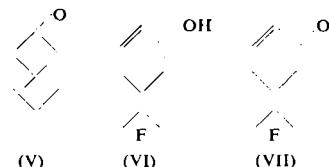


Analoge Umsetzungen des Carvomenthenoxyds (IV) zeigten, daß die C - F-Bindung im Keton schwächer als im Alkohol ist. Aus Limonenoxyd entstand entspr. der Fluoralkohol, dessen Reinigung und Oxydation wegen der Instabilität nicht möglich war. Doch konnte der Fluoralkohol durch die Ester charakterisiert werden.

Darstellung neuer Fluoralkohole durch Einwirkung wasserfreier Flußsäure auf Epoxyde

G. Farges, Clermont-Ferrand

Cyclohexenoxyd (I) liefert mit HF 2-Fluor-cyclohexanol (II) (charakterisiert durch ein 3,5-Dinitrobenzoat und ein *p*-Nitrobenzoat); dessen Oxydation mit Chromschwefelsäure gibt 2-Fluor-cyclohexanon (III) (charakterisiert durch ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon).



Das Pinenoxyd (V) liefert das Fluor-carvotanacetol (VI). Die Einwirkung von wasserfreier Flußsäure auf Pinenoxyd bewirkt demnach eine Allyl-Umlagerung unter Ringöffnung, was auch aus anderen Beispielen bekannt ist. Durch Oxidation von VI mit Chromschwefelsäure entsteht das Keton VII.

Physikalische Gesellschaft in Bayern

26. - 28. April 1962 in München

Aus den Vorträgen:

Strahlenchemische Veränderungen in Polystyrol-Szintillatoren

H. Heusinger und Ernst Weber, München

Die Einwirkung ionisierender Strahlung, in diesem Falle Reaktorstrahlung, auf Phosphore gelöst in Polystyrol wurde sowohl in Gegenwart von Luft als auch unter Ausschluß von Sauerstoff untersucht. Als Phosphore dienten Pyren, Perylen und 1,4-Di-[5-phenyloxazolyl-(2)]-benzol (10^{-5} g Phosphor/g Polystyrol); die Zerstörungsrate wurde UV-spektroskopisch bestimmt. Die hohe Zerstörungsrate des Phosphors bei Bestrahlung in Gegenwart von Luft zeigt, daß dem Sauerstoff eine wichtige Rolle dabei zukommt. Ist Luft vorhanden, so treten zwei lineare Bereiche der Phosphorzerstörung auf. Sie werden dadurch erklärt, daß im unteren Dosisbereich die Zahl der strahleninduzierten aktiven Zentren, im höheren Dosisbereich dagegen die Sauerstoff-Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Das Polystyrol selbst erleidet durch die Bestrahlung unter den gegebenen Bedingungen keine UV-spektroskopisch nachweisbaren Veränderungen.

Elektrische Widerstandsänderungen von Aluminium nach Bestrahlung mit α -Teilchen bei tiefen Temperaturen

W. Schilling und H. Rehm, München

Aluminiumfolien von $5,4 \mu$ Dicke wurden mit den α -Teilchen eines Po-Präparates bei 24°K bestrahlt. Die Zunahme des Restwiderstandes erwies sich als linear mit der Bestrahlungsdosis. Die pro α -Teilchen von einer mittleren Energie von $4,8 \text{ MeV}$ in Aluminium erzeugte spezifische Restwiderstandsänderung betrug $3,7 \cdot 10^{-23} \Omega \cdot \text{cm}/\alpha/\text{cm}^2$.

Nimmt man den Beitrag eines Frenkel-Paars zum Restwiderstand zu $6 \cdot 10^{-6} \mu\Omega/\%$ F. D. an, so folgt, daß die gemessene Widerstandsänderung etwa 60 % der aus der Kaskadentheorie berechneten Widerstandsänderung beträgt.

Die isochrone Erholung des durch die Bestrahlung eingebrachten Restwiderstandes erfolgte in 3 Stufen: In Stufe I, von 27 °K bis 50 °K, erholen sich 55 %, in Stufe II, von 50 °K bis 180 °K, erholen sich 15 % und in Stufe III, von 180 °K bis 300 °K, erholen sich die restlichen 30 % der eingebrachten Widerstandsänderung. Stufe I weist eine Feinstruktur auf: Stufe I_C von 28–32 °K (5 %), Stufe I_D 32 °K–40 °K (43 %), Stufe I_E 43 °K–50 °K (10 %). Das Erholungsverhalten in Stufe I ähnelt sehr stark dem von Kupfer nach Deuteronenbeschuß.

Wirksamkeit der Radikalerzeugung durch Röntgenstrahlen in biologisch wichtigen Stoffen

Adolf Müller, Karlsruhe

Radikalausbeuten nach der Einwirkung ionisierender Strahlen auf trockene Aminosäuren, Proteine und Nukleinsäuren wurden diskutiert. Die Differenzen in den Ergebnissen werden vor allem Energie- und Konzentrationssättigungen zugeschrieben. Auch sind kleine Feuchtigkeitsreste von großem Einfluß und können zu Abweichungen beigetragen haben. Unter Beachtung dieser Umstände wurden in den letzten Untersuchungen bei allen geprüften Stoffen überraschend hohe Radikal-Konzentrationen pro absorbiert Strahlungsenergie gemessen. Dies wird als Stütze der hypothetischen Rolle der freien Radikale beim Mechanismus der Strahlenwirkung betrachtet.

An trockener Gelatine wurde im Vakuum die Radikalabreite nach der Bestrahlung bei 77°K und 300°K gemessen. Die Radikalkonzentration ist nach Bestrahlung bei 300°K um den Faktor 3 erhöht. In Anwesenheit von Luft bei der Bestrahlung ist die Ausbeute um einen Faktor 3 erniedrigt. Nach der Bestrahlung wurden langsame Reaktionen beobachtet, bei denen sich nur das Spektrum oder auch die Konzentration der Radikale ändern. [VB 589]